

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-176329

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl.

C08J 9/00
// C08L 67:00

(21)Application number : 06-320813

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1994

(72)Inventor : ITO KATSUYA
MORI KENICHI
SASAKI YASUSHI
SUZUKI TOSHITAKE

(54) VOID-CONTAINING POLYESTER RESIN FILM AND SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a void-containing polyester resin film such as synthetic paper, capable of evenly and efficiently forming fine voids in the whole of the film, excellent in a lightweight property, a cushioning property, a drawing property, etc., by using a crystalline polystyrene resin specified in the crystal melt peak as a void-developing agent.

CONSTITUTION: A mixture containing (A) a polyester resin and (B) a thermoplastic resin incompatible with the component A is melted and extruded to obtain the objective film or sheet. Therein, a crystalline polystyrene resin having a crystal melt peak of ≥ 1 cal/g determined with a differential scanning calorimeter, preferably the polystyrene resin mainly having a syndiotactic structure, is used as the component B. The obtained film or sheet has an apparent specific gravity of 0.6-1.3, a light transmittance of $\leq 40\%$, a surface central line average roughness of $\leq 1.0\mu\text{m}$, and a heat shrinkage of $\leq 2\%$ at 150°C .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開平8-176329
(43)【公開日】平成8年(1996)7月9日
(54)【発明の名称】空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシート
(51)【国際特許分類第6版】

C08J 9/00 CFD A
// C08L 67:00

【審査請求】未請求
【請求項の数】3
【出願形態】OL
【全頁数】7
(21)【出願番号】特願平6-320813
(22)【出願日】平成6年(1994)12月22日
(71)【出願人】
【識別番号】000003160
【氏名又は名称】東洋紡績株式会社
【住所又は居所】大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(72)【発明者】
【氏名】伊藤 勝也
【住所又は居所】滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(72)【発明者】
【氏名】森 憲一
【住所又は居所】滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(72)【発明者】
【氏名】佐々木 靖
【住所又は居所】滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(72)【発明者】
【氏名】鈴木 利武
【住所又は居所】滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(74)【代理人】
【弁理士】
【氏名又は名称】植木 久一

要約

(57)【要約】
【構成】ポリエステル系樹脂に、空洞発現剤として融解ピークが1cal/g以上である結晶性ポリスチレン系樹脂を配合し、これを溶融押出した後、少なくとも1軸方向に延伸することにより、内部に多数の微細空洞が形成された空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートを開示する。
【効果】空洞発現剤として結晶融解ピークの特定された結晶性ポリスチレン系樹脂を使用することにより、ポリエステル系樹脂中に微細な空洞を全体に渡って万遍なく効率よく形成することができ、軽量性、クッション性、描画性等において一段と優れた特性を有する空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートを提供できる。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル系樹脂と、該ポリエステル系樹脂に対して非相溶の熱可塑性樹脂を含む混合物を溶融押出した後、少なくとも1軸方向に延伸することにより、内部に無数の微細空洞を形成してなる空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートにおいて、前記熱可塑性樹脂として、示差走査熱量計によって求められる結晶融解ピークが1cal/g以上である結晶性ポリスチレン系樹脂を用いたものであることを特徴とする空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシート。

【請求項2】 見掛け比重が0.6～1.3、光線透過率が40%以下、表面の中心線平均粗さが1.0 μ m以下、150℃における熱収縮率が2%以下である請求項1に記載の空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシート。

【請求項3】 結晶性ポリスチレン系樹脂が、シンジオタクチック主体の構造を有するものである請求項1または2に記載の空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシート。

詳細な説明**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、例えば合成紙などとして使用する際に求められる軽量性やクッション性、描画性等を一段と改善した空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシート（以下、フィルムで代表する）に関し、このフィルムは、各種用途の合成紙をはじめ、磁気記録カードや各種反射板などの基材等として広く活用することができる。

【0002】

【従来の技術】合成樹脂を主原料とする紙代替物である合成紙は、天然パルプを主原料とする紙に比べて耐水性、吸湿性、寸法安定性、表面安定性、印刷物の光沢性や鮮明性、機械的強度などに優れたものであるから、近年その特徴を生かして様々の用途展開が進められている。

【0003】合成紙の主原料としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、あるいはポリエステル系樹脂などがあり、中でもポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル系樹脂は、耐熱性が高く且つ腰が強いといった合成紙としての重要な要求特性を備えているので、現状でもかなり広範囲に利用されている。

【0004】ポリエステル系樹脂を主原料とし天然紙に似た機能を備えたフィルムを得る方法としては、□白色化の手段としてフィルム内部に二酸化チタンや炭酸カルシウム等の無機質顔料を配合する方法、□樹脂フィルムの内部に無数の空洞を形成させて軽量性や柔軟性、腰、描画性等を改善する方法、□表面の平坦な樹脂フィルムの表面をサンドブラストやケミカルエッチング、マット処理（粗面化用のマット剤をバインダーと共に表面に付着させる方法）等によって粗面化する方法などが知られている。

【0005】これらの中でも現在最も有効とされているのは、ポリエステル系樹脂フィルムの内部に微細な空洞を多数形成し、それによりフィルム自体に適度の柔軟性を与えると共に、優れた筆記性や鮮明な印刷・転写性を与える方法である。そして該フィルム内部に微細な空洞を形成する手段としては、ポリエステル系樹脂に対して非相溶の樹脂（非相溶樹脂または空洞発現剤と言うことがある）を原料樹脂中に混合せしめ、フィルム状に形成した後これを縦・横方向に延伸する方法である。

【0006】空洞形成のためポリエステル系樹脂中に配合される非相溶樹脂（空洞発現剤）としては、ポリオレフィン系樹脂（特開昭49-134755号公報等）、ポリスチレン系樹脂（特開昭49-2016号や特公昭54-29550号公報等）、ポリアリレート系樹脂（特公昭58-28097号公報等）などが多数提案されている。これらの中でもポリプロピレンやポリスチレンは、空洞発現性に優れている、密度が低い、安価であるといった特徴を有しており、中でもポリスチレンを空洞発現剤として用いたフィルムは、腰の強いものになるところから、好ましいものとされている。ところが、本発明者らが確認したところによると、空洞発現剤としてポリスチレンやポリプロピレン等を使用した場合は、ポリエステル系樹脂中に分散されたそれらの樹脂粒が、空洞形成のための横延伸工程で延伸方向に変形するため、延伸倍率に応じた空洞を発現させることができず、その結果、軽量性やクッション性を満足のいく程度まで高めることができないことを知った。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な問題点に着眼してなされたものであって、その目的は、空洞発現剤としてポリスチレン系樹脂を用いたときに見られる空洞発現率不足を解消し、少ないポリスチレン系樹脂を配合した場合でも、延伸倍率に応じた高い空洞含有率を与え、軽量性、クッション性、描画性等に優れた空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートを提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明に係る空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートの構成は、ポリエステル系樹脂と、該ポリエステル系樹脂に対して非相溶の熱可塑性樹脂を含む混合物を溶融押出した後、少なくとも1軸方向に延伸することにより、内部に無数の微細空洞を形成してなる空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートにおいて、前記熱可塑性樹脂として、示差走査熱量計によって求められる結晶融解ピークが 1 cal/g 以上である結晶性ポリスチレン系樹脂を用いたものであるところに要旨を有するものである。本発明に係る空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムは、見掛け比重を $0.6\sim 1.3$ 、光線透過率を 40% 以下、表面の中心線平均粗さを $1.0\mu\text{m}$ 以下、 150°C における熱収縮率を 2% 以下とすることによって、特に合成紙としての性能を一層優れたものとすることができる。また、本発明で空洞発現剤として用いられる結晶性ポリスチレン系樹脂としては、シンジオタクチック主体の構造を有するものが特に好ましいものとして推奨される。

【0009】

【作用】上記の様に本発明の空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシート（以下、再びフィルムで代表する）は、空洞発現剤としてポリエステル系樹脂に配合されるポリスチレン系樹脂として、示差走査熱量計によって求められる結晶融解ピークが 1 cal/g 以上である結晶性ポリスチレン系樹脂を使用するものであり、この様な高結晶性のポリスチレン系樹脂は、ベース樹脂であるポリエステル系樹脂中に分散状態で均一に混合して溶融押出した後、冷却固化するときにはポリエステル系樹脂フィルム中に分散された状態で速やかに結晶化すると共に、延伸時の加熱によっても該結晶融解が起こらない。その結果、その後の延伸工程では、マトリックスを構成するポリエステル系樹脂の変形にもかかわらず、結晶化したポリスチレン系樹脂の変形は殆んど起こらず、従ってこの延伸工程では、マトリックス樹脂と結晶化したポリスチレン系樹脂との間で界面剥離が起こってその部分に延伸倍率に応じた空洞が確実に形成されることになる。

【0010】そしてこの様な空洞発現効果を有効に発揮させるには、ポリスチレン系樹脂として上記の様に示差走査熱量計によって求められる結晶融解ピークが 1 cal/g 以上である結晶性ポリスチレン系樹脂を選択使用すればよいことが確認された。ちなみに、非結晶性のポリスチレン系樹脂あるいは結晶性であってもその結晶融解ピークが 1 cal/g 未満のポリスチレン系樹脂では、ポリエステル系樹脂中に分散されフィルム状に形成された後の延伸工程で、該ポリスチレン系樹脂粒の変形あるいは融解が起こって同時に延伸方向へ変形するため、延伸倍率に応じた空洞が形成されなくなり、本発明の目的を達成できなくなる。

【0011】従って本発明では、空洞発現剤として上記の結晶融解ピークを満足する結晶性ポリスチレン系樹脂を使用することが必須の要件であり、またそれ以上の付加的な要件は特に必要でなく、例えばアイソタクチック構造主体のものやシンジオタクチック構造主体のもの等を使用することができるが、中でも特に好ましいのはシンジオタクチック構造主体の結晶性ポリスチレン系樹脂である。即ちシンジオタクチック構造とは、炭素-炭素結合からなる主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造のポリマー構造を有するものであり、立体規則性のないアタクチック構造のポリスチレン系樹脂に比べて高結晶性を示し、溶融押出し後は短時間で速やかに結晶化すると共に、 100°C 以上の高温条件下でも結晶の融解や変形が起こらず、延伸時における空洞発現剤として卓越した性能を発揮する。結晶性ポリスチレン系樹脂の分子量は特に限定されないが、好ましいのは重量平均分子量で $1\text{万}\sim 300\text{万}$ 、より好ましくは $1\text{万}\sim 100\text{万}$ の範囲のものである。

【0012】上記ポリスチレン系樹脂の具体例としては、スチレンの単独重合体の他、スチレンと α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、 p -ターシャリーブチルスチレン等のアルキルスチレンやハロゲン化スチレン、ハロゲン化アルキルスチレン、アルキルエーテルスチレン、ビニル

ベンゼンスルホン酸エチル等の共重合性モノマーを共重合させたスチレン系共重合体を使用することができるが、好ましいのは、上記の様な共重合性モノマーを適量共重合させることによって融点を下げ、ポリエステル系樹脂との混練性を高めたスチレン系共重合体である。但しこれらのスチレン系共重合体も、示差走査熱量計によって求められる結晶融解ピークが 1 cal/g 以上である結晶性のものでなければならず、その構造は、前述の様な理由からシンジオタクチック構造のものが好ましい。

【0013】次に、本発明フィルムのベース樹脂となるポリエステル系樹脂を構成するポリエステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸またはそのエステルと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどのグリコールとを重縮合して得られるポリエステルであり、これらのポリエステルは、芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接反応させる方法の他、芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させた後重縮合させたり、あるいは芳香族ジカルボン酸のジグリコールエステルを重縮合させる方法等によって製造することもできる。かかるポリエステルの代表的なものとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン・ブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等が例示される。これらのポリエステルは単独重合体であってもよく、あるいは第3成分を共重合せしめた共重合体であっても勿論構わないが、いずれにしても本発明においては、エチレンテレフタレート単位、ブチレンテレフタレート単位あるいはエチレン-2, 6-ナフタレート単位の占める比率が70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上のポリエステルが好ましい。

【0014】上記ポリエステル系樹脂と結晶性ポリスチレン系樹脂の混合物は、例えば□各樹脂のチップを混合し押出し機内で熔融混練した後押出して固化する方法、□予め混練機によって両樹脂を混練したものを更に押出し機より熔融押出して固化させる方法、□ポリエステル系樹脂を製造するための重合工程でポリスチレン系樹脂を添加し攪拌して分散させて得たチップを熔融押出して固化する方法、などによって得ることができる。このときのポリエステル系樹脂に対する前記結晶性ポリスチレン系樹脂の好ましい配合量は、最終的に得られるフィルムに求められる空洞形成量や延伸条件などによっても変わってくるが、通常は樹脂全量中に占める比率で5~50重量%、より好ましくは8~35重量%の範囲から選定される。しかして5重量%未満では、延伸工程で生成する空洞量が不十分となると、延伸性が著しく低下する他、耐熱性、強度あるいは腰の強さ等が損なわれることがある。

【0015】尚本発明においては、上記ポリエステル系樹脂と結晶性ポリスチレン系樹脂に加えて、無機質もしくは有機質の微粒子を含有させてフィルムに隠蔽性(非透過性あるいは白色性)を付与することも有効である。その様な微粒子としては、シリカ、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、ゼオライト、アルミナ、硫酸バリウム、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム等の無機質微粉末、あるいは架橋高分子や有機質白色顔料などの有機質微粉末等が例示され、これらは必要により2種以上複合添加することが可能である。また、必要により更に他の成分として帯電防止剤、紫外線吸収材、酸化防止剤、蛍光増白剤、着色剤等を適量含有させることも可能である。

【0016】本発明に係る空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムは、上記構成成分からなるものであって、1軸もしくは2軸延伸によって内部に微細な空洞を無数に形成したものであり、層構造としては単層であってもよく或は2層以上の複層構造であっても構わないが、空洞含有率は10~50体積%、より好ましくは15~30体積%、見掛け比重は0.6~1.3、より好ましくは0.9~1.25、光線透過率は40%以下、より好ましくは20%以下、表面の中心線平均粗さは $1.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 、 150°C における熱収縮率は2%以下、より好ましくは1.5%以下、更に好ましくは1.0%以下のものがよい。

【0017】しかして空洞含有率が10体積%未満では、柔軟性やクッション性が不足気味になる他、特に硬い鉛筆等による筆記性が不十分となり、一方50体積%を超えると、初期弾性率や強度、腰等の劣るフィルムとなる。また、見掛け比重が0.6未満では空洞率が高過ぎるため強度や腰の弱いものとなり、また1.3を超えるものでは空洞不足によって軽量性やクッション性、柔軟性、描画性等が不足気味となる傾向が生じてくる。また好ましい光線透過率は用途によっても異なるが、特に合成紙として使用するとき、該光線透過率が40%を超える隠蔽性の低下によって所謂字写りを起こし易くなる傾向がでてくるので、40%以下のものが好ましい。

【0018】好ましい中心線平均粗さも用途によって変わってくるが、標準的な好ましい粗さは1.0 μm 以下、より好ましくは0.1～1.0 μm であり、0.1 μm 未満では特に合成紙として使用するときの描画性が不足気味となり、1.0 μm を超えるものでは印刷画像の鮮明性等に問題が生じてくる。150℃における熱収縮率は、特にフィルムとしての熱的な寸法安定性に影響を及ぼす特性であり、2%を超えるものでは高温時の寸法安定性不足が様々な用途に適用する場合に問題になることがある。しかし上記特性範囲に合致するフィルムまたはシートであれば、合成紙としての用途はもとよりその他様々の用途に適用する場合でも、何ら問題なく使用することが可能となる。

【0019】本発明の空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムを製造するに当たっては、■前述の様なポリエステル系樹脂と、前述の様な結晶性ポリスチレン系樹脂を含む混合物、例えば各樹脂のチップを押出し機内で熔融混合した混合物をフィルム状またはシート状に押し出し成形する方法、■両樹脂を混練機等によって予め混練した後押し出し機によって熔融押し出しする方法、■ポリエステルを製造する際の重合工程で結晶性ポリスチレン系樹脂を添加しておき、結晶性ポリスチレン系樹脂が分散状態で混入された混合物を製造し、これを原料として熔融押し出し成形を行なう方法、等を採用することができる。

【0020】熔融押し出しに当たっては、ポリエステル系樹脂中に前記結晶性ポリスチレン系樹脂が微細均一に分散された状態を確保できる限り、具体的な条件は特に制限されないが、いずれにしてもポリエステル系樹脂に結晶性ポリスチレン系樹脂を混合しフィルム状またはシート状に押し出し成形することによって、該フィルムまたはシートは、ポリエステル系樹脂マトリックス中に結晶性ポリスチレン系樹脂が微細な球状、楕円状、単繊維状、あるいはその他の異形状物として均一に分散された無配向もしくは弱配向性のフィルムまたはシートが得られる。

【0021】こうして得られた未延伸フィルムまたはシートを、引き続いて周速度の異なる2本あるいは多本数のロール間で延伸を行なうロール延伸法、フィルムの両サイドをクリップで把持して広げるテンター延伸法、あるいは空気圧等を利用して広げることにより延伸を行なうインフレーション延伸法などによって、少なくとも1軸方向、好ましくは2軸方向に延伸する。この延伸工程で、マトリックスを構成するポリエステル系樹脂と結晶性ポリスチレン系樹脂との間で界面剥離が起こり、その部分に微細な空洞が形成される。このとき、結晶性ポリスチレン系樹脂は前述の如く未延伸状態で結晶化しており且つ延伸温度条件では結晶融解が起こらないので、延伸工程で該結晶性ポリスチレン系樹脂の可塑変形は殆んど起こらず、延伸倍率に応じて確実に空洞が形成されることになる。

【0022】該延伸の好ましい条件は、目標とする空洞含有率や結晶性ポリスチレン系樹脂の配合量等によっても変わってくるので一律に規定することはできないが、標準的な条件として示すならば、縦方向延伸倍率は1.2～4.0倍、延伸温度は95～140℃の範囲であり、縦延伸倍率が1.2倍未満では空洞形成率が不足気味となって軽量化や柔軟性、クッション性が十分に上がらなくなる他、強度も不足気味となり、一方4.0倍を超える場合は、その後に行なわれることの多い横方向延伸が困難になる。また延伸温度が95℃未満では、フィルムまたはシートの軟化が不十分であるため安定した延伸を行なうことができず、一方140℃を超える高温になると、延伸時に結晶化が進んでその後の横延伸性が著しく阻害される。

【0023】延伸時の加熱は、ロール加熱、赤外線加熱などの様な方法を採用しても構わない。また、予熱、延伸ロールの任意の場所にガイドロールやニップロールなどを設けることも可能である。

【0024】上記縦延伸の後には、必要により緩和処理を施した後、横方向に延伸することが望ましい。しかして縦方向延伸だけでは、得られるフィルムの異方性が強くなりすぎて耐引き裂き性が悪くなるばかりでなく、形成される空洞が縦方向のみに引き伸ばされた状態となり、軽量化効果や柔軟性、クッション性等も十分に上がり難くなるからである。しかしながら、その後テンター等による横方向延伸を行なうと、フィルムの異方性が解消され等方性化して耐引き裂き性が改善されると共に、縦延伸工程で縦方向に引き伸ばされた空洞が更に横方向に引き伸ばされることによって空洞率が高められ、空洞含有率の高いフィルムまたはシートを得ることが可能となる。

【0025】横延伸の好ましい条件は、延伸倍率が1.2～4.0の範囲、延伸温度が100～160℃の範囲であり、1.2倍未満では異方性改善効果が不十分となる他空洞率も十分に高めにくくなり、逆に4.0倍を超えると横方向の延伸が優位となって横方向の異方性が生じると共に、横延伸工程で裂け等を起こし易くなる。また延伸温度が100℃未満では、フィルムの軟化が不十分で延伸操作性が悪くなり、160℃を超える高温になると軟化し過ぎて破断を起こす恐れが生じてくる。

【0026】上記の様に縦・横延伸を行なった後は、170～240℃、好ましくは200～240℃程度に加熱することによって熱固定するのがよい。この時、縦／横方向に2%程度の緩和処理を並行して行なえば、各種物性の一層安定した空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートを得ることができるので好ましい。

【0027】かくして得られる本発明に係る空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートは、空洞発現剤として結晶融解ピークの特定された結晶性ポリスチレン系樹脂を選択使用することによって、相対的に少ない配合量で十分な空洞を形成することができ、空洞発現剤として通常のポリプロピレンやポリスチレン等を用いた空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートに比べて柔軟性やクッション性、描画性、筆記性などにおいて一段と改善されたものとなる。

【0028】尚、本発明に係る上記空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートには、必要によりその片面もしくは両面にシインキ等との濡れ性や接着性を改善するための塗布層を形成することも有効である。該塗布層の主たる構成成分としては、該フィルムとの親和性の良好なポリエステル系樹脂が好ましいが、そのほかポリウレタン系樹脂、ポリエステル・ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂など、通常のポリエステル系樹脂フィルムに対し接着性等の向上のために用いられる樹脂が適宜選択して使用できる。その様な塗布層の形成法としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップコート方式、スプレーコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、グレードコート方式、リバースコート方式など任意の方式を採用することができる。塗布時期としては、延伸処理を行なう前の未延伸状態、縦延伸あるいは縦緩和処理後、横延伸もしくは横緩和後のどの時期に行なっても構わない。

【0029】本発明のフィルムまたはシートは、前述の様に特定の空洞発現剤を用いて微細空洞を形成したものであり、単層や複層のものを包含することは先に述べた通りであるが、その態様としては、例えば2軸延伸した空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムの少なくとも片面に、様々の樹脂フィルムを重ね合わせたり溶融押出しラミネートしたもの等が包含される。

【0030】この場合、基本となる空洞含有ポリエステル系樹脂層の少なくとも片面に他の素材からなる層を積層して複層フィルムとすることもできる。その方法は特に制限されず、例えば2軸延伸した空洞含有フィルムの少なくとも片面に溶融した熱可塑性樹脂をラミネートする方法、1軸延伸した前記フィルムの少なくとも片面に溶融した熱可塑性樹脂をラミネートし、その積層体を更に直角方向に延伸する方法、既に延伸した他のフィルムを接着剤や粘着剤を用いて貼り合わせる方法等を採用することができる。しかし、生産性を考慮すると、表層と中心層の原料は夫々別々の押出し機から押し出し、1つのダイスに導いて未延伸シートを得た後、少なくとも1軸方向に配向させる所謂共押出し法による積層が最も好ましい。

【0031】この場合、無機質粒子、帯電防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、酸化防止剤等の添加物を表層と中心層とで夫々異なる物にかえてやれば、要求特性に応じた複層フィルムを得ることが容易となる。例えば、滑り性と隠蔽性（不透明性）を両立させるため、表層には中心層よりも粒径の大きい粒子を含有させたり、紫外線防止効果と隠蔽性を両立させるため、表層には紫外線防止剤や表面処理したルチル型二酸化チタン、中心層には二酸化チタンや炭酸カルシウム等を含有させる方法等が例示される。

【0032】かくして得られる微細空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムは、従来の空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムに比べて非常に優れた柔軟性、クッション性、描画性、筆記性等を有しており、また耐水性、吸湿性、寸法安定性、表面安定性、印刷物の光沢性や鮮明性、機械的強度などの全てにおいて優れた性能を備えている。従ってこのフィルムまたはシートは、ラベル、ステッカー、ポスター、カード、記録用紙、包装材料、ビデオプリンター受像紙、バーコードラベル、バーコードプリンター受像紙、熱転写受像紙、感熱記録紙、昇華転写用受像紙、インクジェット受像紙、オフセット印刷用紙、フォーム印刷用紙、地図、無塵紙、標示板、白板、電子白板、印画紙、化粧紙、壁紙、建材、紙幣、離型紙、折り紙、カレンダー、磁気カード、トレーシング紙、伝票、配送伝票、感圧記録紙、複写用紙、臨床検査紙、更にはパラボラアンテナ反射板やディスプレイ反射板の基材など、様々の用途に有効に活用することができる。

【0033】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらは全て本発明の技術的範囲に包含される。尚、下記実施例で採用した測定・

評価法は次の通りである。

(見掛け比重) フィルムを5.0cm×5.0cmの正方形に正確に切り出し、その厚みを50点測定して平均厚みを $t(\mu\text{m})$ とし、それらの重さを0.1mgまで正確に測定して $w(\text{g})$ とし、下記式によって見掛け比重を算出する。

見掛け比重 $=w/5 \times 5 \times t \times 10000$ 【0034】(平均空洞含有率) 下記式によって算出した。

平均空洞含有率(体積%) $=100 \times (1 - \text{真比容積} / \text{見掛け比容積})$

但し、真比容積 $=x_1/d_1 + x_2/d_2 + x_3/d_3 + \dots + x_i/d_i$ 見掛け比容積 $=1 / \text{フィルムの見掛け比重}$ x_i は*i*成分の重量分率、 d_i は*i*成分の真比重実施例における真比重の値は、ポリスチレン1.05、アナターゼ型二酸化チタン3.9、球状ゼオライト2.4、ポリエチレンテレフタレート1.4を用いた。

【0035】(中心線平均粗さ) JIS-B601-1982により測定。測定長は2.5mm、カットオフは0.8mg、測定速度は0.3mm。

(熱収縮率) フィルムを幅10mm、長さ250mmにカットし、200mm間隔で印を付け、5gの一定張力で固定して印の間隔Aを測る。次いで無張力下で30分間、150℃の雰囲気中のオープンに入れて印の間隔Bを測定し、下記式によって熱収縮率を求める。

熱収縮率(%) $=[(A-B)/A] \times 100$ 【0036】(光線透過率) JIS-K6714に準拠し、ポイック積分球式H.T.Rメータ(日本精密光学社製)を使用し、フィルムの光線透過率を測定。この値が小さいほど隠蔽性が高い。

(鉛筆描画性) 硬度2Hの鉛筆でフィルムの上から文字を書き、鮮明に見えるものを○、不鮮明なものを×とした。

【0037】実施例1固有粘度が0.62のポリエチレンテレフタレート樹脂90部と重量平均分子量が29万のシンジオタクチックポリスチレン共重合樹脂10重量部とを均一に熔融混合し、T-ダイスより285℃で熔融押出しし、冷却ロールに静電密着させながら冷却・引き取りを行なって未延伸シートを得た。

【0038】尚ここで用いたシンジオタクチックポリスチレン共重合樹脂は、スチレンとp-メチルスチレンの96/4(モル比)共重合体であり、シンジオタクティシティーは89%であった。また該共重合樹脂は、示差走査熱量計(理学電気社製「DSC-10A」)を使用し、20℃/分で昇温したときに250℃に融解熱4.7Cal/gの融解ピークを持つ結晶性のものである。

【0039】このシートを、ロールの周速差を利用して縦方向に85℃で3.3倍延伸し、引き続いてテンターにより横方向に140℃で3.5倍延伸した。次いで250℃で4%緩和処理することによって熱固定し、最終的に100 μm の空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムを得た。

【0040】実施例2A層の原料樹脂として、固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレート樹脂80重量部と実施例1で用いたシンジオタクチックポリスチレン共重合樹脂15重量部および平均粒子径0.35 μm のアナターゼ型二酸化チタン5重量部の混合物を使用し、またB相の原料樹脂として、固有粘度0.64のポリエチレンテレフタレート樹脂98重量部と球状ゼオライト粒子(水沢化学社製「JC-20」)2重量部の混合物を使用し、これらを別々の熔融押出し機で熔融混合した後、T-ダイスから共押出しし、以下実施例1と全く同様に延伸を行なって、最終的にB/A/B=5/90/5の厚み比の空洞含有積層ポリエステル系樹脂フィルムを得た。

【0041】実施例3実施例1において、シンジオタクチックポリスチレン共重合樹脂に代えて、シンジオタクティシティーが98%の実質的にスチレンのみからなる結晶性ポリスチレン系樹脂10重量部と一般ポリスチレン樹脂(三井東圧化学社製「T-500-57U」)3重量部を使用し、押出し条件は押出し機の熔融部のシリンダー温度を305℃、T-ダイスの温度を285℃とした以外は全く同様にして空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムを得た。

【0042】比較例1前記実施例1のシンジオタクチックポリスチレン共重合樹脂に代えて、一般用のアタクチックポリスチレン樹脂(三井東圧化学社製「T-500-57U」)を使用した以外は全く同様にして、空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムを得た。上記アタクチックポリスチレン樹脂は、結晶の融解ピークを持たない非結晶性のものであった。得られた空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムは、前記実施例1のフィルムに比べて空洞含有率が低く、描画性の悪いものであった。

【0043】比較例2前記実施例1において、シンジオタクチックポリスチレン共重合樹脂に代えて、スチレン/p-メチルスチレン=70/30の共重合樹脂(結晶融解ピークを持たない非結晶性のものであった)を使用した以外は全く同様にして、空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムを得た。このものの空洞含有

率も低く、描画性の悪いものであった。

【0044】上記実施例および比較例で得た各フィルムの見掛け比重、空洞含有率、光線透過率、用いた空洞発現剤の結晶融解ピーク、熱収縮率、表面荒さ、鉛筆描画性を表1に一括して示す。

【0045】

【表1】

	見掛け比重 (-)	空洞含有率 (%)	光線透過率 (%)	結晶融解ピーク (cal/g)	熱収縮率 (%)	表面粗さ (μm)	鉛筆描画性
実施例1	1.15	14	11	4.7	1.3/0.8	0.25/0.25	○
実施例2	1.10	19	9	4.7	1.1/0.4	0.24/0.24	○
実施例3	0.98	25	6	6.2	1.2/0.8	0.25/0.25	○
比較例1	1.24	9	14	0.5	1.1/0.4	0.07/0.08	×
比較例2	1.25	8	16	0	1.4/0.6	0.08/0.08	×

【0046】表1からも明らかである様に、結晶融解ピークの高い結晶性ポリスチレン系樹脂を空洞発現剤として用いた本発明の空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムは、比較フィルムに比べて見掛け比重に対する空洞含有率が高く、微細空洞が全体に渡って効率よく形成されており、こうしたことは、光線透過率が相対的に小さくなるという傾向にも現れている。

【0047】また、実施例のフィルムは比較例フィルムに比べて表面粗さが大きい、いずれも1.0 μm 以下であり、外観上の問題を生じることはない。しかし、微細な空洞の効率的な形成によって表面が粗面化されることによって、鉛筆描画性が著しく改善されていることが分かる。

【0048】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、空洞発現剤として結晶融解ピークの特定された結晶性ポリスチレン系樹脂を使用することにより、ポリエステル系樹脂中に微細な空洞を全体に渡って万遍なく効率よく形成することができ、軽量性、クッション性、描画性等において一段と優れた特性を有する空洞含有ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートを提供し得ることになった。